Ueber die

Aciditätsdifferenz mehrbasischer Carbonsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Karl Müller
aus Stuttgart.

Tübingen
Verlag von Franz Pietzcker
1903.

Von der Fakultät angenommen den 6. Juli 1903.

BUCHDRUCKEREI G SCHNÜRLEN TÜBINGEN

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0121

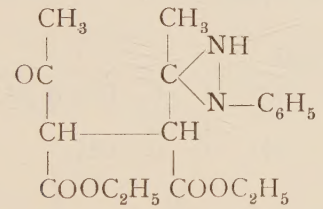
Nachstehende Untersuchungen wurden auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Bülow im chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. C. Bülow für die vielfache Unterstützung und das jederzeit liebenswürdige Entgegenkommen meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

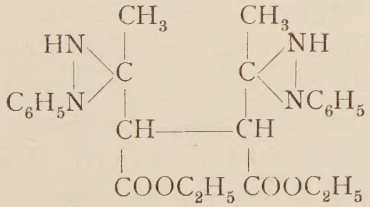
Ludwig Knorr und Carl Bülow[1]) haben im Jahre 1884 die Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Phenylhydrazin einer näheren Untersuchung zu unterwerfen versucht. Sie erhielten bei verschiedenen Versuchsbedingungen 3 Körper, denen sie folgende Konstitutionsformeln zuschrieben:

I.



Phenylizindiacetbernsteinsäureester.

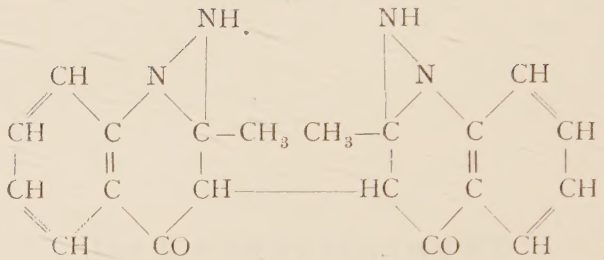
II.



Diphenylizindiacetbernsteinsäureester.

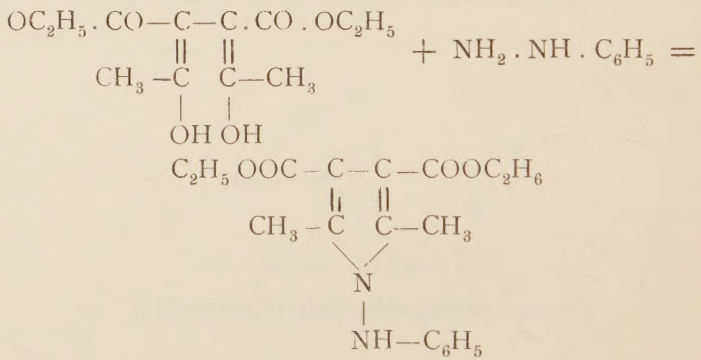
1) Berichte 17, 2057.

III.



Di-Methyloxychinizin.

Die Konstitutionsformeln erwiesen sich jedoch, nachdem andere Anschauungen über die Kondensation von Phenylhydrazin mit Ketonen und Aldehyden Platz ergriffen hatten, als nicht zutreffend, so dass Ludwig Knorr[1]) späterhin den Reaktionsvorgang folgendermassen formulierte:



Das so entstehende Präparat ist also aufzufassen als (1)-Phenylamido-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester.

Ludwig Knorr[2]) hat nun solche Pyrrolabkömmlinge in grösserer Anzahl hergestellt, indem er auf Diacetbernsteinsäureester Ammoniak und primäre Aminbasen einwirken liess.

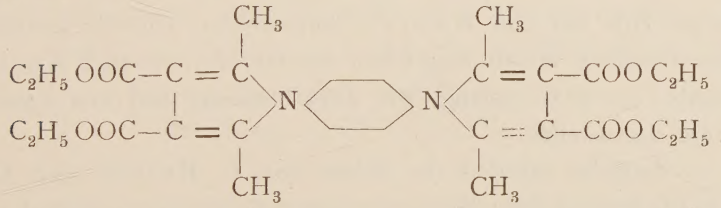
Fast gleichzeitig fand C. Paal[3]), dass auch andere 1-4-Diketone, wie z. B. das von ihm zuerst dargestellte Ace-

1) Annalen 236, 295.
2) Berichte 18, 304, 308, 1568.
3) « 19, 3156.

tonylaceton, mit Ammoniak und aliphatischen oder aromatischen primären Aminen sich zu Pyrrolderivaten kondensieren lassen.

Diese Eigenschaft der primären Amine mit 1.4-Diketonen unter Bildung der letzgenannten Körper in Reaktion zu treten, benützte später C. Bülow[1]) um die Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine festzustellen, indem er die berechtigte Annahme machte, dass die relativ stärkste basische Gruppe auch das energischste Reaktionsbestreben besitzt.

C. Bülow hat gestützt auf diese Annahme festgestellt, dass bei dem m-Toluylendiamin die dem Methyl gegenüber liegende Amidogruppe zuerst in Reaktion tritt, und dass also umgekehrt die orthoständige Amidogruppe durch das Methyl in ihrer Actionsfähigkeit behindert wird. Allerdings konnte auch diese zum Eingriff in das 1.4-Diketon gezwungen werden, jedoch nur auf Umwegen. Im Gegensatz hiezu lieferte das nicht substituierte p-Phenylendiamin[2]) selbst bei Anwendung von nur einem Molekül Diacetbernsteinsäureester auf ein Molekül des genannten Körpers in guter Ausbeute folgendes Kondensationsprodukt:



Es war somit bewiesen, dass die Stellung der den beiden NH_2-Gruppen substituierten CH_3-Gruppe einen Einfluss auf die Basicität dieser beiden Amidogruppen ausübt.

Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Atomgruppierungen in substituierten aromatischen Aminen bezw.

1) Berichte 33, 2364
2) « 33. 2364.

Diaminen wurden vor kurzem von C. Bülow und G. List[1]) ausgeführt.

Als Reagenz auf die verstärkte oder verminderte Basicität der NH_2-Gruppen wurde auch hier ein 1-4-Diketon, der Diacetbernsteinsäureester, benützt. Man erhielt bei der Kuppelung der angewandten Amine resp. Diamine mit dem eben genannten Diketon Pyrrolabkömmlinge und zwar 2- und mehrbasische Carbonsäuren, resp. deren Ester.

In vorliegender Arbeit wurde nun untersucht, in wie weit in solchen Körpern die verschiedene Stellung einzelner Gruppen einen Einfluss auf die Stärke der Carboxylgruppen, ermittelt durch Titration mit Aetzalkali unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator, ausübt. In manchen Fällen konnte man auch aus der Art der Verseifung und der Veresterung Schlüsse auf die Acidität der einzelnen Carboxylgruppen ziehen. Leider war die Untersuchung durch Titration einzelner Substanzen dadurch erschwert, dass der Farbenumschlag bei den angewandten Indikatoren kein sehr scharfer war, was wohl daran liegen mag, dass diese Säuren nur wenig dissociiert sind.

Von einer Titration des einfachsten Pyrrolabkömmlings dieser Art, der von Knorr[2]) hergestellten Dimethylpyrroldicarbonsäure musste abgesehen werden, da, wie auch Knorr angibt, es nicht gelang, die Dicarbonsäure frei von Estersäure darzustellen.

Zunächst wurden die schon von C. Bülow und G. List[3]) dargestellten Kondensationsprodukte von o-m-und p-Amidobenzoesäure mit Diacetbernsteinsäureester nach dieser Richtung hin näher untersucht.

Die Darstellung der drei Körper wurde nach den Vorschriften der genannten Chemiker ausgeführt; man erhielt so den

1) Tübinger Dissertationen 1902.
2) Berichte 18, 306.
3) Tübinger Dissertationen 1902.

Phenyl-o-karbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-ester, den Phenyl-m-carbonsäure-2.5-dimethylpyrrol-3-4-dicarbonsäureester und den Phenyl-p-carbonsäure-3,5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester. Die vorstehenden Estersäuren wurden zunächst der Titration mit $^1/_{10}$ Norm. NaOH und Phenolphtaleïn als Indikator unterworfen, hiebei löste man die Estersäuren zuerst in Alkohol und verdünnte mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Auf diese Weise ergaben sich folgende Werte:

1) Titration des Phenyl-o-carbonsäure-2-5-dimethylpyrrol-3-4-dicarbonsäurester.

0,2165 gr Estersäure brauchten 6,02 ccm
$^1/_{10}$ Norm. NaOH = 6,4 % Na
berechnet: 6,45 % Na.

2) Titration des Phenyl-m-carbonsäure-2-5-dimethylpyrrol-3-4-dicarbonsäureester.

0,1593 gr Estersäure brauchten 4,4 ccm
$^1/_{10}$ Norm. NaOH = 6,52 % Na
berechnet: 6,45 % Na.

3) Titration des Phenyl-p-carbonsäure-2-5-dimethylpyrrol-3-4-dicarbonsäureester.

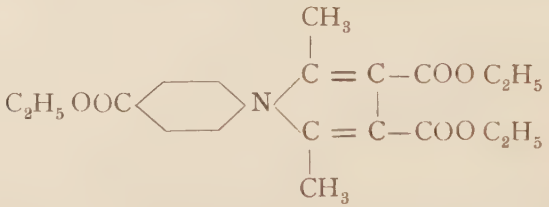
0,1112 gr Estersäure brauchten 3,09 ccm
$^1/_{10}$ Norm. NaOH = 6,42 % Na
berechnet: 6,45 % Na.

Daraus ergibt sich, dass die durch Titration ermittelte Acidität der am Phenylkern hängenden Carboxylgruppen, an welchem Platz sie auch immer stehen mögen, nicht wesentlich durch die sonstige Atomgruppierung im Molekül beeinflusst worden ist.

Ein vollständig verschiedenes Verhalten zeigten jedoch diese Estersäuren, als man sie in absolutem Alkohol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure der Esterifikation unter-

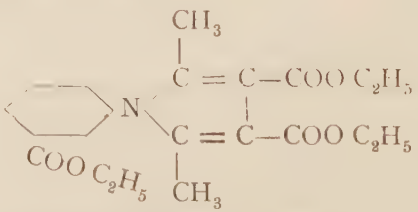
warf. Es wurden je 5 gr der o-m-und p-Verbindung in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad liess man die mit einer Chlorcalciumröhre abgeschlossene Lösung 8 Tage stehen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und festes Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss zugegeben. Die unveränderte Estersäure ging hiebei in Lösung, während der gebildete Ester ungelöst blieb.

Aus dem Phenyl-p-carbonsäure-2 . 5-dimethylpyrrol-3 . 4-dicarbonsäureester erhielt man so 4,5 gr Phenyl-p-carbonsäureester-2-5-dimethylpyrrol-3-4-dicarbonsäureester, der vollkommen identisch war mit dem von C. Bülow direkt aus p-Amidobenzoesäureester und Diacetbernsteinsäureester gewonnenen Präparat. Er besitzt die Formel:



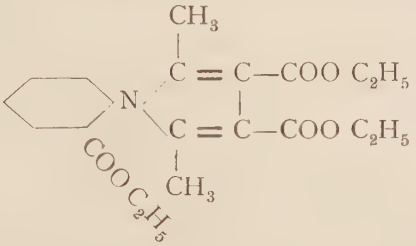
Aus der Sodalösung konnten nur Spuren von unveränderter Estersäure mittels Essigsäure gefällt werden.

Aus dem Phenyl-m-carbonsäure-2 . 5-dimethylpyrrol-3 . 4-dicarbonsäureester gewann man 3 gr Phenyl-m-carbonsäureester-2 . 5-dimethylpyrrol-3 - 4-dicarbonsäureester, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:



In der Sodalösung konnten ebenfalls nur Spuren unveränderter Estersäure nachgewiesen werden.

Der Phenyl-o-carbonsäure-2 . 5-dimethylpyrrol-3 . 4-dicarbonsäureester lieferte in sehr schlechter Ausbeute ein gelbliches zähes Oel, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, und dessen Verbrennung nur annähernd stimmte auf den Phenyl-o-carbonsäureester-2 . 5-dimethylpyrrol-3 . 4-dicarbonsäureester von folgender Konstitutionsformel:



Obige drei Ester wurden auch noch auf andere Weise hergestellt, indem man die Silbersalze der Estersäuren mit Jodäthyl behandelte. Man erhielt so drei Körper, die mit den auf die erste Art dargestellten völlig übereinstimmten.

Die Tatsache nun, dass die aus Anthranilsäure erhaltene Verbindung, deren freie Carboxylgruppe also in ortho-Stellung zu demjenigen Kohlenstoffatom des Phenylrestes steht, welches direkt mit dem Pyrrolstickstoff verbunden ist, sehr schlechte Ausbeute von Ester liefert, während die m-und p-Verbindungen ziemlich leicht in die entsprechenden Präparate übergeführt werden können, steht mit den hier folgenden Theorien vollständig im Einklang.

Victor Meyer[1]) stellte, nach verschiedenen Versuchen über die Esterificierung substituierter aromatischer Carbonsäuren, die Tatsache fest, dass stets die o-substituierten Säuren sehr viel langsamer esterificiert werden als ihre Isomere und dass ferner, wenigstens unter gewissen Bedingungen, die Meta- und Para-Säuren häufig nahezu dieselben Geschwindigkeiten aufweisen.

---

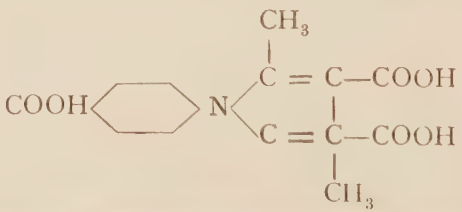
1) Berichte 28, 1265.
Zeitschrift für physik. Chemie 24, 219.

Da nun V. Meyer bei seinen Untersuchungen stets die Esterifikation aus Säure und Alkohol bei Gegenwart von HCl ausgeführt hat, könnte man im Zweifel sein, ob die V. Meyer'schen Regeln auch für die Veresterung mit H_2SO_4 gelten. Hierüber gibt R. Wegscheider[1]) Auskunft, der die Tatsache feststellt, dass die Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart von H_2SO_4 völlig analog ist der Esterbildung bei Gegenwart von HCl.

Das vollständig gleiche Verhalten obiger drei isomerer Estersäuren bei der Titration im Gegensatz zu ihrem verschiedenen Verhalten bei der Esterbildung kann ebenfalls sehr gut mit folgendem Satz V. Meyer's[2]) in Einklang gebracht werden: »Eine langsam verlaufende Reaktion, wie die Esterbildung kann durch Substituenten, welche einen erheblich grösseren Raum einnehmen als Wasserstoff, verhindert werden. Die Salzbildung dagegen, welche momentan eintritt und die Esterbildung in Bezug auf glatten Verlauf und Raschheit des Eintretens bei weitem übertrifft, so z. B. die sofortige Ausfällung der unlöslichen Silbersalze, wird durch Substituenten nicht beeinflusst.

Bei der Verseifung der ursprünglichen Estersäuren durch Kochen mit alkoholischem Kali konnte zwischen den drei Isomeren kein Unterschied wahrgenommen werden, man erhielt nach halbstündigem Sieden mit alkoholischem Kali bei allen dreien gleich gute Ausbeuten der folgenden Tricarbonsäuren:

1)

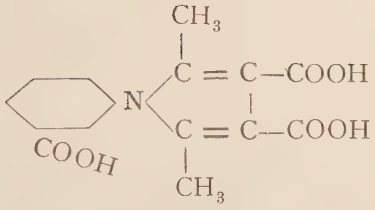


Phenyl-p-carbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure.

1) Berichte 28, 1258.

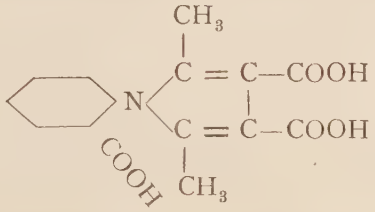
2) Wiener Monatshefte 18, 644.

2)



Phenyl-m-carbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure.

3)



Phenyl-o-carbonsäure-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure.

Die Titrationen dieser Tricarbonsäuren wurden in derselben Weise ausgeführt, wie die der Estersäuren. Die Resultate waren folgende:

1. Titration der p-Tricarbonsäure:

0,1429 gr Substanz brauchen 9,84 ccm
1/10 Norm. Na NH.

Berechnet man den Na-Gehalt in Bezug auf das secundäre Na-Salz der Tricarbonsäure, so erhält man:

gefunden: 13,4 % Na
berechnet: 13,25 % Na.

2. Titration der m-Tricarbonsäure:

0,143 gr Substanz brauchen 9,17 ccm
1/10 Norm. Na OH
gefunden: 13,12 % Na
berechnet: 13,25 % Na.

3. Titration der o-Tricarbonsäure:

0,1541 gr Substanz brauchen 10,4 ccm
1/10 Norm. Na OH
gefunden: 13,60 % Na
berechnet: 13,25 % Na.

Es verhalten sich somit die 3 isomeren Tricarbonsäuren bei der Titration mit $^1/_{10}$ Norm. NaOH ziemlich analog, indem die verbrauchte NaOH bei den 3 Verbindungen ungefähr auf das sekundäre Salz stimmt.

Die Tatsache nun, dass die ursprünglichen Estersäuren bei der Verseifung sich vollständig gleich verhalten, macht die Annahme, dass die beiden Carboxylgruppen am Pyrrolkern gleich stark sind, sehr wahrscheinlich. Brühl[1]) sprach den Satz aus, dass das (im Sinne der elektrolytischen Dissociationstheorie) stärkere Carboxyl leichter verseift und leichter verestert wird. Da nun in dem vorliegenden Falle beide Carboxylgruppen gleich leicht verseift werden, denn eine partielle Verseifung gelang trotz der mannigfachsten Versuche nicht, so ist wohl der Schluss berechtigt, dass die beiden am Pyrrolkern sitzenden Carboxylgruppen gleich stark bezw. gleich schwach sind.

Ist ferner ausser der am Phenylkern sitzenden Carboxylgruppe noch eine der beiden am Pyrrolkern haftenden durch Alkali abgesättigt, so ist die Dritte so schwach sauer, dass sie in dieser Beziehung hinter dem Phenolphtalein zurücksteht, da weiterer Zusatz von Normalflüssigkeit, wie die Rotfärbung der zu titrierenden Säure anzeigt, von nun an nicht mehr mit der COOH-Gruppe in Wechselwirkung tritt, sondern mit dem phenolischen Indikator.

Durch Veresterung der Tricarbonsäuren mittels Jodäthyl konnte man ebenfalls zu keiner Dicarbonsäure gelangen, man erhielt Gemenge von unveränderter Tricarbonsäure und von Triester, welche durch Behandeln mit Sodalösung getrennt wurden. Ein Beweis für die Annahme, dass die am Pyrrolkern stehenden Carboxylgruppen partiell nicht verseift werden können, dürfte in der Tatsache zu suchen sein, dass beim Stehen lassen der Estersäuren mit alkoholischem Kali nur

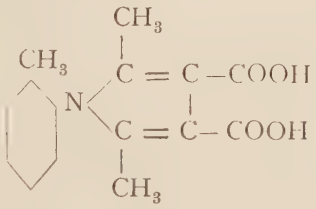
1) Berichte 28, 1913.

die betreffenden Tricarbonsäuren und die unveränderten Estersäuren, nicht aber ein Zwischenprodukt entstanden war.

Es war nun weiter von Interesse, das Verhalten von solchen Pyrrolabkömmlingen zu untersuchen, die am Phenylkern statt der COOH-Gruppe irgend einen andern Substituenten, wie CH_3, NO_2, Br, OCH_3 sitzen hatten, bei deren Verseifung man also nicht mehr zu Tricarbonsäuren, sondern nur zu Dicarbonsäuren gelangte. Es wurden hiezu teils schon von C. Bülow und G. List[1]) hergestellte, teils neugewonnene in dieser Arbeit noch zu beschreibende Präparate benutzt.

Vor allem wurden auch hier die Titrationen vorgenommen, deren Ergebnisse folgende sind:

Die o-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure von folgender Konstitutionsformel:



dargestellt von C. Bülow und G. List gibt auf das primäre Na-Salz berechnet folgende Werte:

0,2092 gr Substanz brauchen 7,5 ccm
1/10 Norm. Na OH = 7,6 % Na
berechnet: = 7,7 % Na.

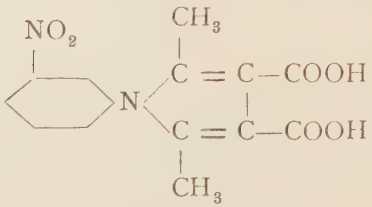
Die m-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbensäure ergab folgendes:

0,3690 gr Substanz brauchen 13,8 ccm
1/10 Norm. Na OH = 7,9 % Na
berechnet: = 7,7 % Na.

Hieraus folgt, dass diese beiden Isomere bei der Titration keinen wesentlichen Unterschied aufweisen.

1) Tübinger Dissertationen 1902.

Die m-Nitro-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure:



lieferte folgende Werte:

0,1650 gr Substanz brauchen 6,52 ccm
$^1/_{10}$ Norm. NaOH = 8,4 % Na
berechnet: = 7,05 % Na.

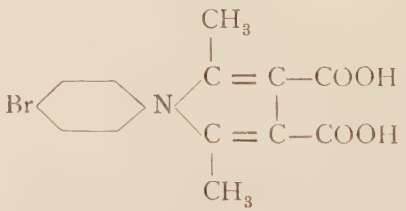
Die so p-Nitro-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure ergab folgende Werte:

0,1596 gr Substanz brauchen 5,7 ccm
$^1/_{10}$ Norm. NaOH = 7,6 % Na
berechnet: = 7,05 % Na.

Bei diesen beiden Körpern brauchte man also etwas mehr Na als für das primäre Salz berechnet wurde, was wohl dem Einfluss der NO_2-Gruppe zuzuschreiben ist.

Ferner wurden folgende noch nicht beschriebene Dicarbonsäuren der Titration unterworfen:

Die p-Brom-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure von folgender Konstitutionsformel:



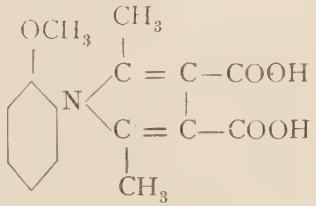
0,3644 gr Substanz brauchen 11,42 ccm
$^1/_{10}$ Norm. NaOH = 6,5 % Na
berechnet: = 6,4 % Na.

Die m-Brom-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure ergab ebenfalls auf das primäre Na-Salz bezogen folgendes:

0,2284 gr Substanz brauchen 7,4 ccm
$^1/_{10}$ Norm. Na OH = 7,0 % Na
berechnet: = 6,4 % Na.

Also machte sich auch hier, namentlich in der m-Stellung, die Substitution von Br bemerklich, indem mehr Na gefunden wurde, als für das primäre Na-Salz berechnet war.

Die o-Methoxy-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure von folgender Konstitutionsformel:



ergab ebenfalls auf das primäre Na-Salz bezogen folgende Werte:

0,2464 gr Substanz brauchen 8,7 ccm
$^1/_{10}$ Norm. Na OH = 7,5 % Na
berechnet: = 7,4 % Na.

Die p-Methoxy-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure lieferte folgende Werte:

0,1169 gr Säure brauchen 4,2 ccm
$^1/_{10}$ Norm. Na OH = 7,6 % Na
berechnet: = 7,4 % Na.

Hier war somit das Ergebnis der Titration übereinstimmend mit der Berechnung.

Aus den gesamten Resultaten der Titrationen obiger Dicarbonsäuren ist also ersichtlich, dass wir bei all diesen Säuren nicht wie man annehmen sollte für 1 Molekül Dicarbonsäure 2 Moleküle Na gebrauchten, sondern nur eines; somit reagieren bereits die primären Na-Salze dieser Säuren neutral, während die sekundären Salze alkalisch reagieren. Schlecht stimmende Resultate erhielt man wie aus obigem ersichtlich ist, wenn in dem Phenylkern eine saure Gruppe

substituiert war, man erhielt in diesem Falle auf das primäre Na-Salz berechnet zu viel Natrium. Es machte sich also scheinbar der saure Einfluss der Substituenten geltend, und zwar in der m-Stellung mehr als in der p-Stellung.

Diesen Einfluss von Substituenten auf die Stärke einer Säure hat Ostwald bei mehreren substituierten Benzoësäuren gemessen, indem er die Leitfähigkeit der betreffenden Säuren festgestellt hat. Von den von ihm auf diese Weise festgestellten Dissociationskonstanten seien hier einige Beispiele angeführt:

Benzoësäure $C_6H_5CO_2H$	0,0060
o-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)CO_2H$	0,102
m-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)CO_2H$	0,0087
p-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)CO_2H$	0,00286
o-Chlorbenzoësäure $C_6H_4ClCOOH$	0,132
m-Chlorbenzoësäure $C_6H_4ClCO_2H$	0,0155
p-Chlorbenzoësäure $C_6H_4ClCO_2H$	0,0093
o-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)CO_2H$	0,616
m-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)CO_2H$	0,0345
p-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NH_2)CO_2H$	0,0396
o-Amidobenzoësäure $C_6H_4(NH_2)CO_2H$	0,0009
p-Amidobenzoësäure $C_6H_4(NH_2)CO_2H$	0,0010
m-Amidobenzoësäure $C_6H_4(NH_2)CO_2H$	0,008

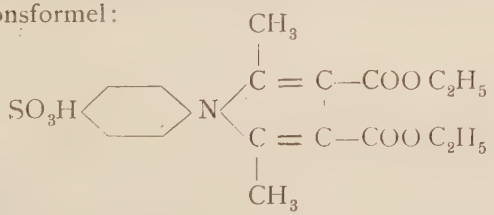
Hieraus ist ersichtlich, dass saure Substituenten unter allen Umständen die Säure verstärken, und zwar so, dass die verstärkende Wirkung von ortho- über den meta- zum para-Substituenten abnimmt. Eine Ausnahme machen die Nitrobenzoësäuren, indem hier der p-Substituent einen stärkeren Einfluss ausübt als der m-Substituent.

Deutlich »elektropositive«, d. h. die sauren Eigenschaften abschwächende Eigenschaften hat die Amidgruppe NH_2, und zwar sind hier die Konstanten der Ortho- und Para-Verbindung erheblich kleiner als die der Benzoësäure, die Metaverbindung übertrifft sie auffallender Weise.

Vergleicht man nun diese Konstanten mit den bei der Titration obiger Dicarbonsäuren gefundenen Werten, so lässt sich eine gewisse Analogie feststellen. Auch hier verstärken saure Substituenten die Säuren und zwar in allen Fällen, auch bei den Nitroderivaten in der meta-Stellung mehr als in der para-Stellung.

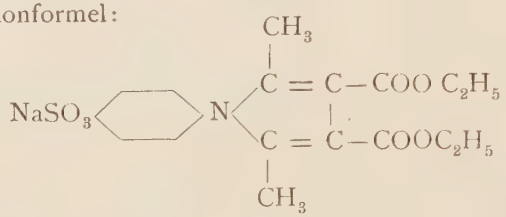
Dass Substituenten von saurer Natur bei der Pyrrolbildung hindernd wirken, ist in vielen Fällen festgestellt worden. C. Paal und C. W. T. Schneider[1]) berichten, dass Aethylendiamin, Trimethylendiamin, m-Phenylendiamin, Benzidin, Amidoessigsäure, m-Amidobenzoësäure, o-Amidophenol und Amidoazobenzol mit Acetonylaceton und Acetophenonacetessigester Pyrrolderivate bilden, während Harnstoff, Oxamid, Benzamid, o-Nitranilin und Sulfanilsäure gänzlich wirkungslos waren. Der Pyrrolbildung sind demnach nur Amidoverbindungen von stark basischem Charakter fähig.

Aehnliche Erfahrungen konnten wir bei der Darstellung von Pyrrolderivaten aus Aminen und Diacetbernsteinsäureester machen. So gelang es z. B. auch hier nicht o-Nitranilin mit Diacetbernsteinsäureester zu kondensieren, dagegen zeigte die Sulfanilsäure eine Abweichung, indem es gelang, dieselbe mit Diacetbernsteinsäureester zu einem Pyrrolderivat zu kuppeln. Allerdings konnte ebenfalls eine hindernde Wirkung der SO_3H-Gruppen beobachtet werden, indem es nur nach vielen vergeblichen Versuchen mit äusserst geringer Ausbeute gelang, das gewünschte Pyrrolderivat zu erhalten. Man erhielt den Sulfanil-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester von folgender Konstitutionsformel:



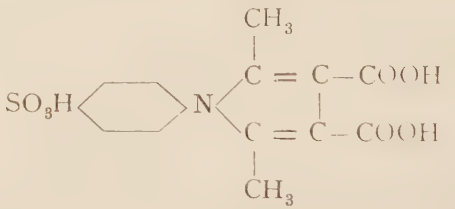
1) Berichte 19, 3156.

Dieser Körper war jedoch sehr unbeständig, indem er sich schon beim Liegen an der Luft zersetzt. Dagegen erwies sich das Na-Salz dieser Verbindung als haltbar und in ziemlich guter Ausbeute in schönen weissen Kristallen herstellbar. Die Beständigkeit dieses Na-Salzes, dem folgende Konstitutionformel:

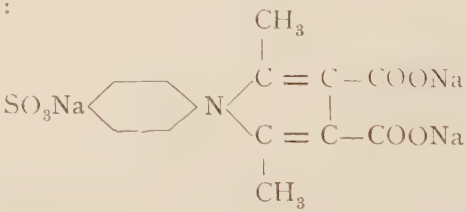


zukommt, im Gegensatz zur Unbeständigkeit der freien Säure dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass der saure Charakter der SO_3H-Gruppe durch Neutralisation aufgehoben ist.

Ebenso unbeständig war die durch Verseifung obigen Esters erhaltene Sulfanil-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure von folgender Konstitutionsformel:



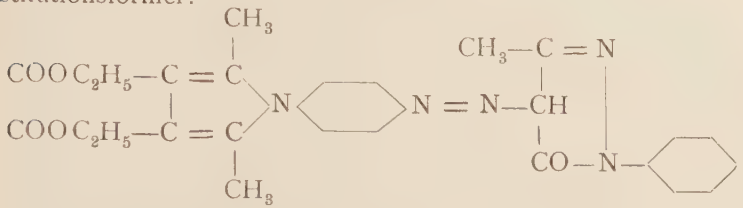
während das Natriumsalz dieser Säure von folgender Konstitutionsformel:



ebenfalls haltbar war und schöne weisse Kristalle bildete.

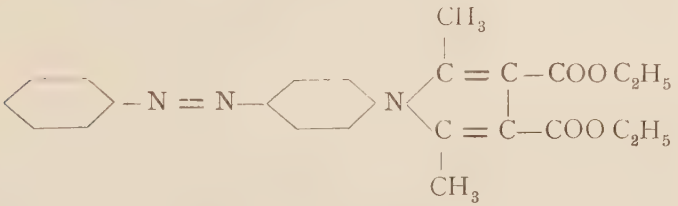
Die nun ferner dargestellten Pyrrolabkömmlinge waren alle stark gefärbt, so dass bei ihnen keine Titrationen mit Phenolphtalëin vorgenommen werden konnten. Es sind dies

die Kondensationsprodukte von Diacetbernsteinsäureester mit Phenylendiaminazomethylphenylpyrazolon von folgender Konstitutionsformel:



nebst der hieraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali gewonnenen Dicarbonsäure.

Weiter wurde Diacetbernsteinsäureester mit Amidoazobenzol kondensiert, wobei man folgenden Körper erhielt:

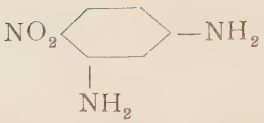


Die diesem Ester entsprechende Dicarbonsäure wurde ebenfalls durch Verseifen mit alkoholischem Kali dargestellt.

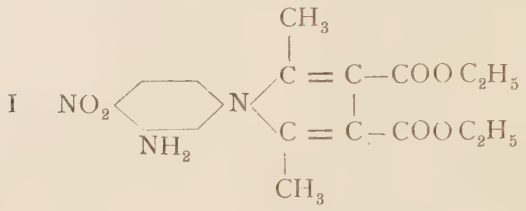
Einer näheren Untersuchung wurde schliesslich noch das Kondensationsprodukt von Diacetbernsteinsäureester mit Nitro-m-Phenylendiamin unterworfen. Das erhaltene Präparat bestand aus gelben würfelförmigen Kristallkörnern vom Schmelzpunkt 120—122° und stimmten die Verbrennungen darauf, dass ein Molekül Diacetbernsteinsäureester mit einem Molekül Nitro-m-Phenylendiamin zusammen in Reaktion getreten war, es war somit nur eine Amidogruppe durch Pyrrolbildung gebunden, während die andere frei war.

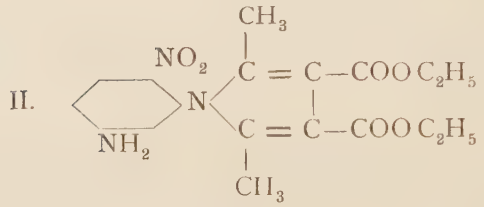
Es war jetzt die Frage zu entscheiden, welche der beiden Amidogruppen greift in den Diacetbernsteinsäureester ein?

Das angewandte Nitro-m-Phenylendiamin hat den Schmelzpunkt 155—156° (Barbaplia 161°) und wird voraussichtlich folgende Konstitution besitzen:



Es müssten demnach entstehen können die Verbindungen:





Von denen I und II nach vollzogener Reduktion leicht zu unterscheiden wären.

Würde man die Nitrogruppen der Formeln I und II in Amidogruppen umwandeln können, so müsste I bei der Behandlung mit salpetriger Säure ein Azimid, II eine Tetrazoverbindung liefern.

Noch einfacher gestaltet sich der Beweis, wenn man die NH_2-Gruppe über die Diazoverbindung hinüber eliminiert. Wäre das Kuppelungsprodukt nach I zusammengesetzt, so würde man den von C. Bülow und G. List[1]) dargestellten p-Nitrophenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester vom S.P. 93° erhalten, hätte es aber die Konstitution II, so würde man den, wie es scheint, auf direktem Weg nicht erhältlichen, o-Nitrophenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester gewinnen.

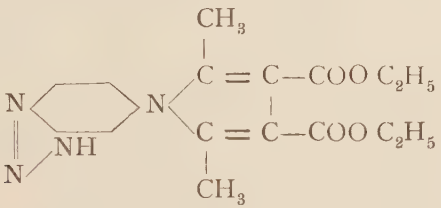
Die nicht oder nur schwer durchführbare Kondensation von o-Nitramilin mit Diacetbernsteinsäureester lässt übrigens

1) Tübinger Dissertationen 1902.

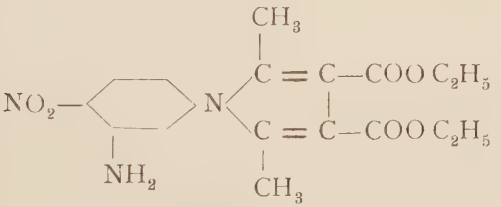
ohne weiteres darauf schliessen, dass die in Rede stehende Verbindung nach Formel I zusammengesetzt sein muss.

Ebenso kann man aus den Untersuchungen von C. Bülow und G. Mann[1]) über das o-Nitro-p-Phenylendiamin ersehen, dass die zur Nitrogruppe in ortho-Stellung befindliche NH_2-Gruppe sehr wenig reaktionsfähig ist.

Man erhielt nun tatsächlich bei der Reduktion des zu untersuchenden Körpers und der darauffolgenden Behandlung mit salpetriger Säure eine Azimidverbindung, der somit folgende Konstitutionsformel zukommen muss:



Es ist also der Beweis geliefert, dass bei der Kondensation von Diacetbernsteinsäureester mit Nitro-m-phenylendiamin folgender Körper entsteht:



woraus folgt, dass das zur Nitrogruppe in para-Stellung stehende NH_2 stärker basisch ist als das orthoständige.

1) Berichte 30, 977.

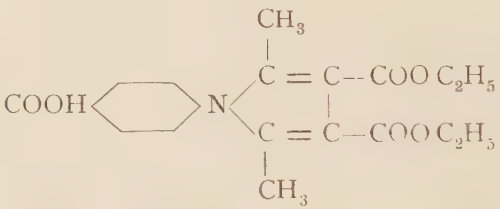
Experimenteller Teil.

Untersuchung der Kondensationsprodukte von Diacetbernsteinsäureester mit den Amidobenzoësäuren.

1. Para-Amidobenzoësäure und Diacetbernsteinsäureester.

Die Kondensation wurde nach der Vorschrift von C. Bülow und G. List[1]) durch 4stündiges Kochen äquimolekularer Mengen beider Componenten in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Man erhielt so den gewünschten Körper, der sich als identisch erwies mit dem von C. Bülow und G. List dargestellten, und folgende Formel besitzt:



Zunächst wurde nun versucht diesen Körper in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas zu esterifizieren, man erhielt jedoch nur eine geringe Ausbeute eines harzigen Oeles, weshalb man die Esterifikation mit konzentrierter Schwefelsäure ausführte.

1 gr obiger Estersäure wurde in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und 10 ccm konzentrierte H_2SO_4 zugegeben. Das Kölbchen wurde mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 8 Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde sodann in kaltes Wasser gegossen und festes Natriumkarbonat im Ueberschuss zugegeben. Das hinterbleibende Oel wurde öfters mit Wasser gewaschen und schliesslich in Aether aufgenommen.

1) Tübinger Dissertationen 1902.

Bei langsamem Verdunsten des Aethers kristallisierte nun der Ester in schönen grossen Tafeln aus. Ausbeute 0,8 gr,

Die Verbrennung ergab die Reinheit des Körpers.

Substanz: 0,1143 gr, CO_2 = 0,2716 gr, H_2O = 0,0662 gr

gefunden: C = 64,8 % H = 6,4 %

berechnet: C = 65,1 % H = 6,4 %.

Dieser Triester schmilzt bei 83—84° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Die diesem Triester entsprechende Trikarbonsäure wurde aus der ursprünglichen Estersäure durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten.

3 gr Estersäure wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und 5 gr Kali zugegeben und eine halbe Stunde gekocht, hiebei scheidet sich das Kaliumsalz aus, welches nach dem Verdampfen des Alkohols in Wasser gelöst wurde und mit verdünnter Salzsäure gefällt wurde. Gereinigt wurde dieselbe durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit HCl. Sodann wurde aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden als von C. Bülow und G. List angegeben ist, nämlich bei 260° statt bei 252°.

Die Verbrennung ergab:

Substanz: 0,1930 gr, CO_2: 0,4180 gr, H_2O: 0,0744 gr

gefunden: C = 59,1 % H = 4,2 %

berechnet: C = 59,4 % H = 4,3 %.

Die Titrationen dieser Tricarbonsäure ergaben folgendes:

I. 0,1429 gr Subztanz brauchen 9,84 ccm 1/10 Norm. NaOH

II. 0,1443 gr » » 9,43 ccm 1/10 Norm. NaOH.

Auf das sekundäre Na-Salz dieser Säure bezogen ergibt dies folgendes Resultat:

gefunden: I. 13,4 % Na II. 13,14 % Na

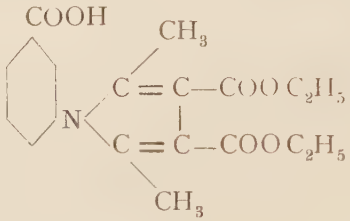
berechnet: 13,25 % Na.

Die Titrationen wurden in folgender Weise ausgeführt: man löste die Substanz in Alkohol und gab dann so viel Wasser zu bis eine starke Trübung entstanden war, hier-

auf titrierte man unter Benützung von Phenolphtalëin als Indikator.

2. m-Amidobenzoësäure und Diacetbernsteinsäureester.

Diese Kondensation wurde ebenso ausgeführt wie die vorhergehende. Man gelangte ebenfalls zu dem schon von C. Bülow und G. List beschriebenen, bei 90° schmelzenden Kondensationsprodukt von folgender Konstitutionsformel:



Ein Versuch mit absolutem Alkohol und Salzsäuregas zu verestern, führte ebenfalls zu keinem Resultat, man arbeitete deshalb nach derselben Methode wie beim vorhergehenden Körper.

5 gr Estersäure wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Das Kölbchen wurde mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 8 Tage stehen gelassen. Die Lösung wurde sodann in kaltes Wasser gegossen und festes Natriumcarbonat zugegeben. Das hinterbleibende Oel wurde öfters mit Wasser gewaschen und schliesslich in Aether aufgenommen. Bei langsamem Verdunsten des Aethers kristallisierte der Ester in derben nicht ganz farblosen Kristallkörnern aus. Die Ausbeute betrug nur 3 gr. S.P. lag bei 49°.

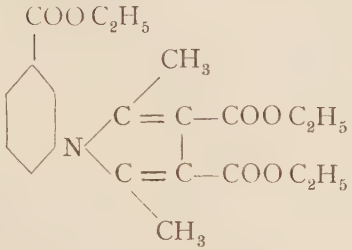
Die Verbrennung ergab die Reinheit des Körpers:

Substanz: 0,0782 gr, CO_2: 0,1873 gr H_2O: 0,0476 gr

gefunden: 65,3 % C 6,7 % H

berechnet: 65,1 % C 6,4 % H.

Es lag somit ein Körper von folgender Konstitutionsformel vor:



Die diesem Triester entsprechende Tricarbonsäure wurde in der bekannten Weise durch Verseifen mit alkoholischem Kali aus der ursprünglich vorliegenden Estersäure hergestellt. Das Kalisalz wurde nach dem Verdampfen des Alkohols in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt, nachdem eine Probe mit Essigsäure keine Fällung gab. Die Tricarbonsäure fiel als dichter kristallinischer Niederschlag aus und wurde zur Reinigung in Soda gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt.

Aus Alkohol umkristallisiert, Schmelzpunkt 235—236°.

Die Säure ist unlöslich in Aether.

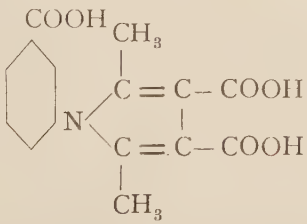
Die Verbrennung ergab:

Substanz: 0,1286, CO_2: 0,2781: H_2O: 0,0534

gefunden: C = 59,1 % H = 4,5 %

berechnet: C = 59,3 % H = 4,3 %.

Es lag also die Tricarbonsäure von folgender Konstitutionsformel vor:



Die Titration dieser Säure wurde ebenso ausgeführt wie die der p-Verbindung und lieferte folgende Resultate:

Natriumgehalt des sekundären Natriumsalzes

berechnet: 13,25 % Na

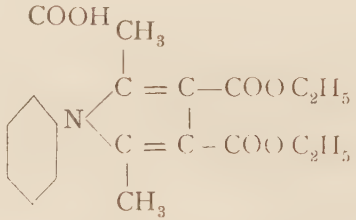
gefunden: 13,12 % Na

0,1403 gr Substanz verbrauchen 9,17 ccm $^1/_{10}$ Norm. Na OH

= 13,12 % Na.

3. Anthranilsäure und Diacetbernsteinsäureester.

Die Kondensation wird in derselben Weise ausgeführt wie bei den beiden vorhergehenden Isomeren. Die entstandene Estersäure zeigt den von C. Bülow und G. List angegebenen Schmelzpunkt 152—153°. Seine Konstitutionsformel ist folgende:



Die Veresterung wurde wie oben ausgeführt.

11 gr O.E.S. wurden in 60 ccm absolutem Alkohol ausgeführt und 50 ccm konzentrierte H_2SO_4 zugegeben. Der Kolben wurde mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und 8 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde in kaltes Wasser gegossen und festes Natriumcarbonat im Ueberschuss zugegeben. Das hinterbleibende Oel konnte nach öfterem Waschen mit Wasser auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden. Es wurde nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator verbrannt, die Verbrennung ergab:

Substanz: 0,3839. CO_2: 0,9070, H_2O; 0,2114

gefunden: C = 64,2 % H = 6,1 %

berechnet: C = 65,1 % H = 6,4 %.

Die Ausbeute war eine sehr geringe, sie betrug etwa 1 gr, weshalb von einer Wiederholung der Analyse abgesehen werden musste.

Die Tricarbonsäure wurde analog den vorhergehenden durch Verseifen der Estersäure mit alkoholischem Kali hergestellt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde das ausgeschiedene Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach dem Reinigen mit Sodalösung und Umkristallisieren aus Alkohol hatte die Säure den von C. Bülow und G. List angegebenen Schmelzpunkt von 210°.

Die Titration der Säure wurde analog dem vorhergehenden ausgeführt.

0,1541 gr Substanz brauchen 10,4 ccm $^1/_{10}$ Norm. NaOH.

Auf das sekundäre Natriumsalz bezogen gibt dies folgendes Resultat:

berechnet: 13,25 % Na
gefunden: 13,60 % Na.

4. Kondensation von m-Bromanilin mit Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül m-Bromanilin = 5 gr wurden mit 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester = 7,5 gr in 60 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung nach Zusatz von 15 ccm Wasser 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Erkalten der Lösung wurde Eiswasser zugegeben bis zur bleibenden Trübung; nach einiger Zeit schied sich der Ester in schönen silberglänzenden Blättchen aus. Dieselben wurden aus Alkohol umkristallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 64—65°.

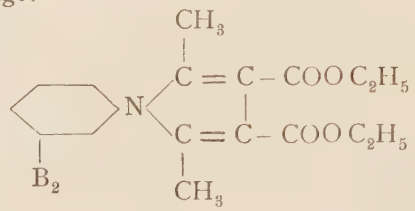
Die Verbrennung ergab die Reinheit des Präparates:

Substanz: 0,1132 gr, CO_2: 0,2272 gr, H_2O: 0,0513 gr
gefunden: C = 54,7 % H = 5,04 %
berechnet: C = 54,83 % H = 5,09 %.

Die Brombestimmung ergab:

Substanz: 0,1100 gr
gefunden: 20,18 % Br
berechnet: 20,3 % Br.

Das m-Bromanilin hat sich also mit dem Diacetbernsteinsäureester zu einem Pyrrol von folgender Konstitutionsformel vereinigt:



meta-Brom-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester.

Zur Gewinnung der Dicarbonsäure wurden 5 gr des Esters in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Zugabe von 5 gr Kali ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure schied sich als dicker weisser Brei ab, welcher in Wasser gelöst wurde. Hieraus wurde die freie Säure mit verdünnter Essigsäure ausgeschieden.

Dieselbe zeigte aus Alkohol umkristallisiert den S.P. 260°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist dieselbe löslich. Die Verbrennung ergab, dass tatsächlich die m-Brom-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure vorlag.

Substanz: 0,1898 gr, CO_2: 0,3436 gr, H_2O: 0,0650 gr

gefunden: C = 49.36 % H = 3,3 %

berechnet: C = 49.40 % H = 3,5 %.

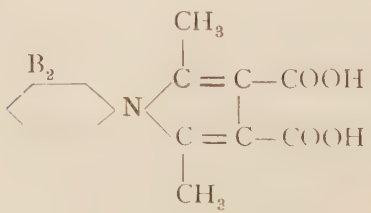
Analyse für N:

Substanz: 0,1473; Bar = 740 mm T = 14°; Vol = 5,7 ccm

gefunden: N = 4,4 %

berechnet: N = 4,14 %.

Die Dicarbonsäure hat somit folgende Konstitutionsformel:



Die Titration mit $^1/_{10}$ NaOH wurde wie bei den vorhergehenden Säuren ausgeführt.

0,2284 gr Substanz verbrauchen 7,4 ccm $^1/_{10}$ Norm. NaOH.

Auf das primäre Na-Salz bezogen:

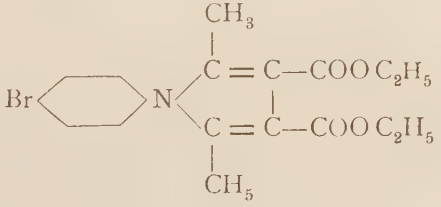
gefunden: 7,0 % Na

berechnet: 6,4 % Na.

5. Kondensation von para-Bromanilin mit Diacetbernsteinsäureester.

Die Komponenten werden in demselben Mengenverhältnis und in demselben Lösungsmittel wie beim vorigen Präparat ebenfalls zwei Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, nach einiger Zeit schied sich der Ester in schönen weissen Kristallen ab. die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 95 °. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Verbrennung ergab, dass der para-Brom-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester von folgender Konstitutionsformel vorlag:



Substanz: 0,1362 gr, CO_2: 0,2742 gr, H_2O: 0,0590 gr

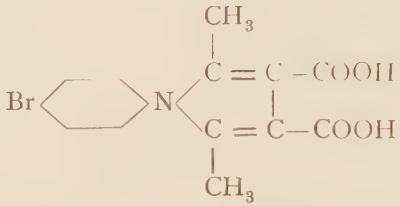
gefunden: C = 54,91 % H = 4,81 %

berechnet: C = 54,82 % H = 5,0 %.

Zur Gewinnung der Dicarbonsäure wurden 5 gr des Esters in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Zugabe von 5 gr Kali $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Das Kaliumsalz der Dicarbonsäure schied sich als dicker weisser Brei

ab, welcher in Wasser gelöst wurde. Die freie Säure wurde hieraus mit verdünnter Essigsäure ausgeschieden. Sie wurde in der üblichen Weise gereinigt und aus Alkohol umkristallisiert. S.P. 254°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist dieselbe löslich.

Die Verbrennung ergab, dass tatsächlich die para-Brom-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure von folgender Konstitutionsformel vorlag:



Verbrennung:

Substanz: 0,1595 CO_2 0,2882 gr, H_2O: 0,0567 gr

gefunden: C = 49,2 % H = 3,7 %

berechnet: C = 49,4 % H = 3,55 %.

Die Titration wurde wie oben ausgeführt:

0,3644 gr Substanz verbrauchen 11,42 ccm $^1/_{10}$ Norm. Na OH.

Auf das primäre Salz bezogen:

gefunden: 6,5 % Na

berechnet: 6,4 % Na.

6. Kondensation von Sulfanilsäure mit Diacetbernsteinsäureester.

Ein Molekül Sulfanilsäure = 10 gr und ein Molekül Diacetbernsteinsäureester wurden mit 80 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser 4 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei die Sulfanilsäure allmählich in Lösung ging. Mit verdünnter Schwefelsäure konnte man hieraus das Kondensationsprodukt in äusserst feinen seideglänzenden Nadeln abscheiden, die sich jedoch äusserst langsam absetzen und nur sehr langsam

absaugen lassen. Bessere Resultate erzielt man wenn man das Na-Salz des Kondensationsproduktes mit konzentrierter NaOH aus der essigsauren Lösung abschied, wobei ein dicker Kristallbrei entstand, der gut abgesaugt werden konnte.

Dieses Natriumsalz wurde umkristallisiert, indem man es in Alkohol löste und so viel Aether zusetzte, als nötig war um eine Trübung hervorzurufen. Allmählich schied sich das Natriumsalz in schönen weissen Nadeln ab.

Eine Natriumbestimmung des Salzes ergab:

gefunden: 5,60/0 Na

berechnet: 5,510/0 Na.

Bestimmung von N:

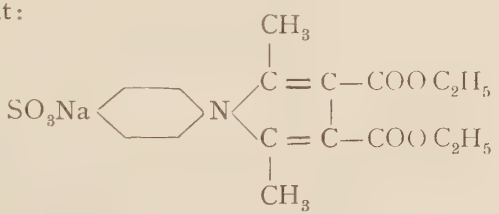
Substanz: 0,2366 gr; Vol = 6,8 ccm T = 10°

Bar = 730 mm,

gefunden: 3,300/0 N

berechnet: 3,350/0 N.

Man kann also annehmen, dass die gewünschte Kondensation eingetreten ist, und das Salz folgende Konstitutionsformel hat:



Löst man dieses Salz in Wasser, so kann man hieraus die freie Säure mit verdünnter H_2SO_4 ausfällen, allerdings in ziemlich schlechter Ausbeute.

Der Niederschlag wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet, wobei sich die ursprünglich schön weisse Substanz bald rötlich färbte. Der Körper wurde umkristallisiert, indem man in wenig warmem Wasser löste; beim Erkalten schied sich die Säure in schönen weissen Schuppen aus. Trotz verschiedenen Versuchen konnte die Säure leider nicht wasserfrei gemacht werden. Nach 3tägigem Stehen im Exsiccator

enthielt die Säure scheinbar noch $2^1/_2$ Molekül Kristallwasser.
Verbrennung:

Substanz: 0,1152 gr CO_2: 0,2080; H_2O: 0,0620 gr
gefunden: C = 49,3 %; H = 5,97 %
berechnet für Säure + $2^1/_2$ Mol. H_2O C = 49,1 % H = 5,9 %.

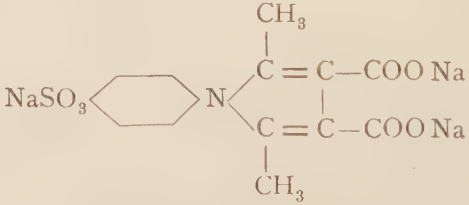
Nach 6stündigem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 80° enthielt die Säure noch 1 Molekül Kristallwasser.

Verbrennung:

Substanz: 0,1030 gr CO_2: 0,1998 gr; H_2O: 0,0524 gr
gefunden: 52,9 % C und 5,6 % H
berechnet für Säure + 1 Mol. H_2O 52,3 % C und 5,56 % H.

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 85°, sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in warmem Wasser leicht, in Aether und Ligroin schwer löslich.

Verseift wurde diese Estersäure, indem obiges Natriumsalz mit konzentrierter Natronlauge eine halbe Stunde lang kochte und aus dieser Lösung nach dem Erkalten das Natriumsalz der Dicarbonsäure mit Alkohol fällte. Dasselbe fiel als weisses Pulver aus, welches abgesaugt und umkristallisiert, wurde indem man es in Wasser löste und es hieraus wieder mit Alkohol ausfällte. Die Analyse ergab, dass das Salz folgende Konstitutionsformel hat:



Die Natriumbestimmung dieses Salzes ergab:
gefunden: 17,00 % Na
berechnet: 17,03 % Na.

Die Stickstoffbestimmung ergab:
Substanz: 0,1323 gr; Vol = 3,7 ccm Bar = 740 mm
T = 18°

gefunden: N = 3,14 %
berechnet: N = 3,4 %.

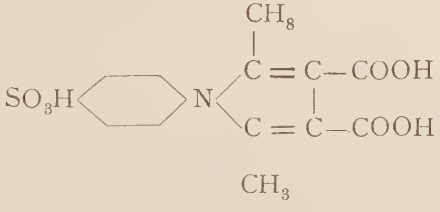
Die freie Dicarbonsäure konnte hieraus gewonnen werden, indem man das Natriumsalz in Wasser löste und hieraus die freie Säure mit verdünnter H_2SO_4 ausfällte.

Diese Dicarbonsäure wurde durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt. Diese Säure konnte ebenfalls nicht in wasserfreien Zustand gebracht werden.

Verbrennung:

Substanz: 0,2036 gr CO_2: 0,3482 gr, H_2O: 0,0795 gr
gefunden: C = 46,64 %; H = 4,34 %
berechnet für Säure + 1 Mol. H_2O: C = 47,05 % H = 4,2 %.

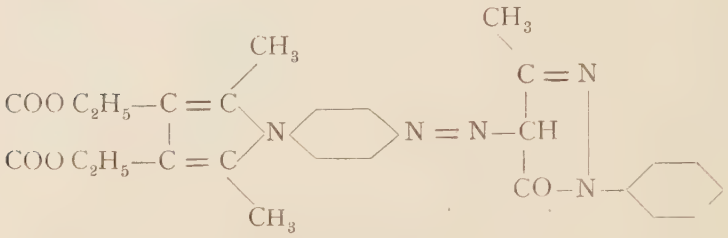
Die Konstitutionsformel der Säure ist folgende:



7. Kondensation von p-Phenylendiaminazomethylphenylpyrazolon mit Diacetbernsteinsäureester.

Ein Molekül = 3,4 gr Azoverbindung und ein Molekül = 3 gr Diacetbernsteinsäureester werden in 80 ccm Eisessig gelöst und hiezu 20 ccm H_2O gegeben. Nach ca. 1stündigem Kochen liess man über Nacht stehen und kochte die Lösung, deren Farbe sich nicht wesentlich geändert hatte, nochmals auf. Hierauf versetzte man die Lösung mit Wasser, wobei ölige Ausscheidung stattfand. Nach 24stündigem Stehen war das Oel kristallinisch geworden. Man kristallisiert aus gewöhnlichem Alkohol um, in welchem der Körper nicht gerade leicht löslich ist. Man bekommt auf diese Weise derbe, glänzende, orange Blättchen, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. S.P. 159—160°. Ausbeute 5,3 gr.

Die Verbrennung ergab die Reinheit des Präparates, dessen Konstitutionsformel folgende ist:



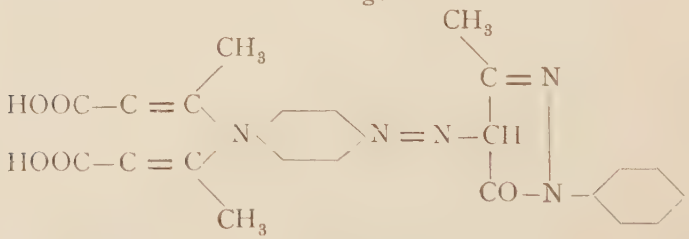
Verbrennung:

Substanz: 0,1758 gr; CO_2: 0,4246 gr H_2O = 0,0880 gr

gefunden: C = 65,5 % H = 5,6 %

berechnet: C = 65,24 % H = 5,63 %.

Die Verseifung dieses Esters wurde in der gewohnten Weise vorgenommen. 3 gr Ester wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und hiezu 5 gr Kali gegeben. Nachdem das ganze eine halbe Stunde gekocht hatte, wurde der Alkohol abdestilliert und das ausgeschiedene Kaliumsalz in Wasser gelöst. Die freie Säure wurde hieraus mit verdünnter Essigsäure ausgeschieden und in üblicher Weise gereinigt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Säure bei 248° unter Zersetzung. Die Verbrennung ergab, dass die gewünschte Dicarbonsäure vorlag:



Verbrennung:

Substanz: 0,1617 gr; CO_2: 0,3702 gr: H_2O: 0,0579 gr

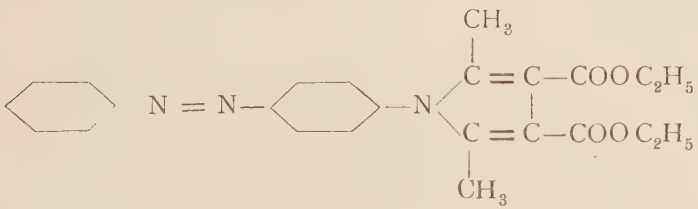
gefunden: C = 63,05 % H = 4,5 %

berechnet: C = 63,15 % H = 4,6 %.

Eine Titration dieser Säure konnte nicht ausgeführt werden, da wegen der dunkeln Färbung kein Farbenumschlag wahrgenommen werden konnte.

8. Kondensation von Amidoazobenzol mit Diacetbernsteinsäureester.

Ein Molekül = 3,8 gr Amidoazobenzol und ein Molekül Diacetbernsteinsäureester = 5 gr werden in 40 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser eine halbe Stunde lang gekocht. Bei Wasserzusatz fällt das Kondensationsprodukt ölig aus, welches jedoch nach kurzer Zeit blättrig kristallinisch wird. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert riesenrhombische Blätter vom Schmelzpunkt 120—121°.



Verbrennung:

I. Substanz: 0,1300 gr CO_2: 0,3500 gr, H_2O: 0,0700 gr

gefunden: C = 68,60% H = 5,9%

berechnet: C = 68,7% H = 5,9%.

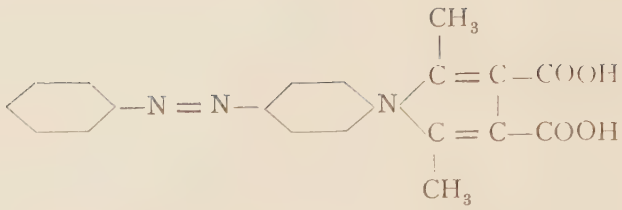
II. Substanz: 0,0935 gr; N = 8,8 ccm (B 729, T 16°)

gefunden: N = 10,4%

berechnet: N = 10,12%.

Dieser Ester wurde verseift, indem man 2,5 gr Ester in 30 ccm Alkohol und 5 gr Kali eine halbe Stunde unter Rückfluss kochte. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde das abgeschiedene Kaliumsalz in Wasser gelöst und die freie Säure hieraus mit verdünnter Essigsäure abgeschieden. Dieselbe wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 232° unter Zersetzung.

Die Verbrennung ergab die Reinheit des Präparates.



Verbrennung:

Substanz: 0,1938 gr, CO_2: 0,4715 gr; H_2O: 0,0848 gr

gefunden: C = 66,3 % H = 4,9 %

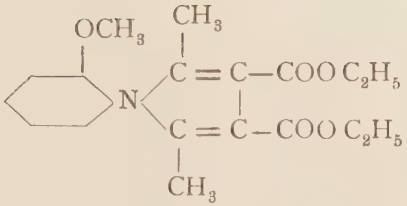
berechnet: C = 66,1 % H = 4,7 %.

Eine Titration konnte auch hier wegen der dunkeln Färbung nicht ausgeführt werden.

9. Kondensation von Ortho-Anisidin mit Diacetbernsteinsäureester.

Ein Molekül = 4 gr ortho-Anisidin und 8 gr Diacetbernsteinsäureester werden in 80 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 20 ccm Wasser 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Hierauf wird mit Wasser verdünnt bis zur beginnenden Trübung. Nach dem Erkalten war das Kondensationsprodukt als Oel ausgeschieden, welches nicht in kristallinische Form überging. Man verdünnte deshalb mit viel Wasser und ätherte aus. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung von etwa nicht in Reaktion getretenen o-Anisidin zuerst einige Mal mit verdünnter Salzsäure, sodann zur Entfernung von unverändertem Diacetbernsteinsäureester mit verdünnter Natronlauge und endlich noch einige Mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess man sodann zum Trocknen 24 Stunden über Chlorcalcium stehen. Der Aether wurde im Vacuumexsiccator langsam verdampft, wonach der gewünschte Ester in schönen tafelförmigen Kristallen zurückblieb. Schmelzpunkt 62 °.

Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether. Schwer löslich in Ligroin. Die Verbrennung ergab die Reinheit des Präparates.



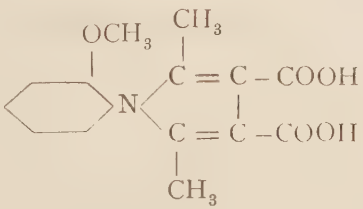
Verbrennung:

Substanz: 0,1143 gr, CO_2: 0,2770 gr, H_2O: 0,0662 gr

gefunden: C = 66,08 % H = 6,4 %

berechnet: C = 66,08 % H = 6,6 %.

Die Dicarbonsäure wurde in bekannter Weise durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali hergestellt. Schmelzpunkt 225—226° unter Zersetzung.



Verbrennung:

Substanz: 0,1150 gr, CO_2: 0,2659 gr, H_2O: 0,0571 gr

gefunden: C = 62,5 % H = 5,4 %

berechnet: C = 62,9 % H = 5,2 %.

Die Titration wurde wie bei den vorhergehenden Säuren ausgeführt. 0,2464 gr Säure brauchen 8,7 ccm 1/10 Normal NaOH = 7,5 % Na vom prim. Salz.

Berechnet wurde auf das prim. Salz bezogen 7,4 % Na.

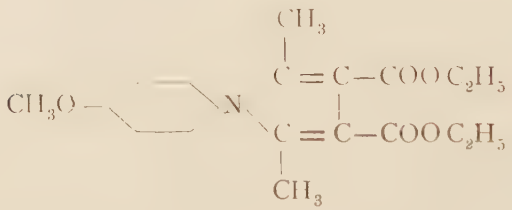
10. Kondensation von p-Anisidin mit Diacetbernsteinsäureester.

Ein Molekül = 4 gr para-Anisidin und ein Molekül = 8 gr Diacetbernsteinsäureester werden in 80 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 20 ccm Wasser 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Sodann wird mit Wasser verdünnt bis zur beginnenden Trübung. Nach dem Erkalten war das

Kondensationsprodukt als Oel ausgeschieden, welches nicht in kristallinische Form überging. Man verdünnte deshalb mit viel Wasser und ätherte aus. Die ätherische Lösung wurde ebenso wie beim o-Anisidin mit Salzsäure, dann mit Natronlauge und schliesslich mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess man dann ebenfalls zum Trocknen 24 Stunden über Chlorcalcium stehen. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb der gewünschte Ester in schönen derben Kristallkörnern, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 74°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether, schwer löslich in Ligroin.

Die Verbrennung ergab, dass die gewünschte Kondensation eingetreten war.

Der Ester hat somit folgende Konstitutionsformel:



Verbrennung:

Substanz: 0,2652 gr, Vol = 10,1 ccm; Bar = 730 mm
T = 22°
gefunden: 4,13 % N
berechnet: 4,06 % N.

Die Dicarbonsäure wurde in bekannter Weise durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali hergestellt. Schmelzpunkt 203° unter Zersetzung.

Verbrennung:

Substanz: 0,1261 gr, CO_2: 0,2890 gr; H_2O: 0,0630 gr
gefunden: C = 62,5 % H = 5,3 %
berechnet: C = 62,9 % H = 5,2 %.

Eine Titration der Säure ergab folgendes:

0,1169 gr Substanz brauchen 4,2 ccm $^1/_{10}$ Norm. Na OH

berechnet: 7,4 % Na

gefunden: 7,6 % Na.

11. Kondensation von Nitro-m-Phenylendiamin mit Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül = 5 gr Diacetbernsteinsäureester und ein Molekül = 3 gr Nitro-m-Phenylendiamin wurden in einer Mischung von 40 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser gelöst, hierauf von 11^h 20^m bis 12^h zum langsamen Sieden erhitzt. Beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser fand eine ölige Ausscheidung statt, die jedoch beim Erkalten kristallinisch wurde Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert erhielt man schöne gelbe Kristallkörner vom Schmelzpunkt 120—122°. Die Ausbeute betrug 5,3 gr.

Die Verbrennung ergab, dass nur eine der beiden Amidogruppen unter Pyrrolbildung in Reaktion getreten war, also der Körper $C_{18}H_{21}N_3O_6$ vorlag.

Die Verbrennung ergab folgendes:

Substanz: 0,1531 gr, CO_2: 0,3239 gr, H_2O: 0,0789 gr

gefunden: C = 57,71 % H = 5,75 %

berechnet: C = 57,63 % H = 5,6 %.

Bestimmung von N:

Substanz: 0,2149 gr Vol = 21,4 ccm T 14° Bar 743 mm

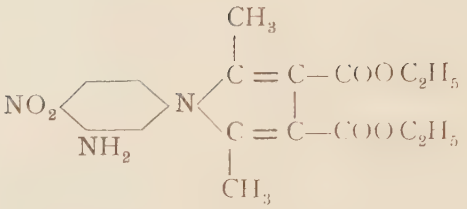
gefunden: N = 11,45 %

berechnet: N = 11,2 %.

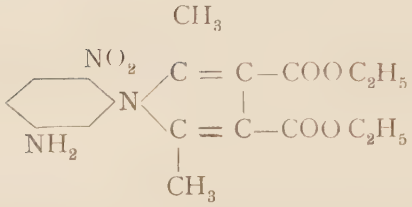
Die Formel ist also bestätigt, nur ist die Frage, welche der beiden Amidogruppen greift in den Diacetbernsteinsäureester ein?

Wie im theoretischen Teil dieser Arbeit ausgeführt wurde, sind folgende 2 Verbindungen möglich:

I.



II.



Wandelt man nun die Nitrogruppen der Formeln I und II durch Reduktion in die Amidogruppen um und behandelt dann beide Reduktionsprodukte mit salpetriger Säure, so gibt I ein Azimid, II eine Tetrazoverbindung.

Die Reduktion des erhaltenen Pyrrolderivats wurde nun auf folgende Weise ausgeführt:

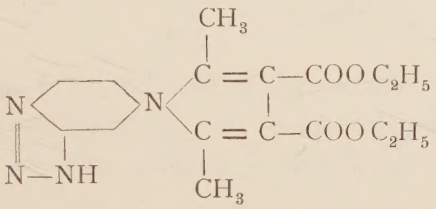
7 gr des zu untersuchenden Körpers wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Zugabe von 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Sodann wurden allmählich 15 gr Zinkstaub zugegeben und nachdem aller Zinkstaub zugegeben war, das Ganze unter Rückfluss so lange gekocht, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden war. Die klare Lösung wurde jetzt vom ungelösten Zink abgegossen und dieselbe über Nacht stehen gelassen.

Am andern Tag hatte sich die Lösung wieder etwas rötlich gefärbt, es waren also scheinbar Spuren des Reduktionsproduktes wieder oxydiert worden, ausserdem war essigsaures Zink in schönen Kristallen auskristallisiert. Von diesen Kristallen wurde die Flüssigkeit abgegossen und dieselbe mit Wasser verdünnt bis zur bleibenden Trübung. Die durch eine

milchige Ausscheidung des Reduktionsproduktes getrübte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis wieder klare Lösung entstanden war. Jetzt wurde eine Lösung von Natriumnitrit zugegeben, wobei sich sofort weisse Flocken abschieden. Diese wurden abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, der Körper schmolz bei 187—188°.

Er ist löslich in verdünnter Sodalösung und kann hieraus mit verdünnten Mineralsäuren wieder gefällt werden, während Essigsäure keine Fällung hervorruft.

Die Verbrennung ergab, dass der erhaltene Körper ein Azimid von folgender Konstitutionsformel war:



Leider gelang es nicht den Körper kristallinisch zu bekommen, er war stets amorph, weshalb auch die Verbrennungen nicht gut stimmten.

Substanz: 0,1182 gr, CO_2: 0,2615 gr, H_2O: 0,0576 gr

gefunden: C = 60,33 % H = 5,4 %

berechnet: C = 61,1 % H = 4,8 %.

Stickstoff-Bestimmung:

Substanz: 0,1442 gr, N = 20,7 ccm Bar = 722 mm

T = 17°

gefunden: 15,8 % N

berechnet: 15,86 % N.

Die Verseifung dieses Azimidesters wurde in der üblichen Weise ausgeführt, indem man 2 gr Ester mit 3 gr Kali und 10 ccm Alkohol eine halbe Stunde lang kochte, wobei sich das Na-Salz abschied. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure

gefällt. Aus Alkohol umkristallisiert zeigte die Dicarbonsäure den S.P. 203—204° unter Zersetzung.

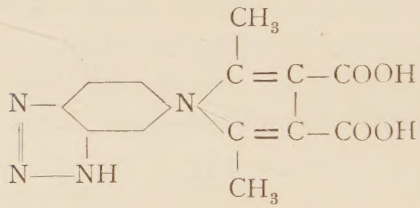
Die Verbrennung ergab:

Substanz: 0,1212 gr, CO_2: 0,2537 gr, H_2O: 0,0349 gr

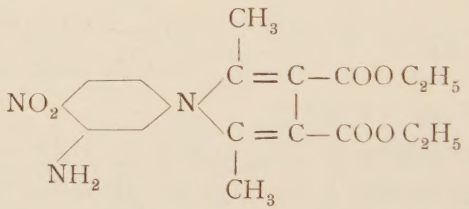
gefunden: C = 57,1% H = 3,2%

berechnet: C = 57,4% H = 3,0%.

Die Säure hat somit folgende Konstitutionsformel:



Es ist somit erwiesen, dass bei der Kondensation von Nitro-m-Phenylendiamin mit Diacetbernsteinsäureester ein Körper von der Formel I gebildet wird, es liegt also der Körper vor:

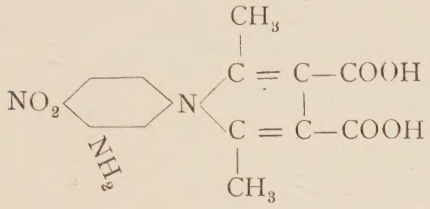


p-Nitro-m-Amido-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester.

Die Verseifung dieses Esters wurde ausgeführt, indem man 5 gr Ester in 50 ccm Alkohol löste und unter Zusatz von 5 gr Kali eine halbe Stunde lang kochte, der Alkohol wurde grösstenteils abdestilliert und das abgeschiedene Kaliumsalz in Wasser gelöst.

Die Säure wurde hieraus mit verdünnter Essigsäure gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt sie den S.P. 229—230° unter Zersetzung. Sie bildet feine gelbe Nadeln, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

Die Verbrennung ergab, dass folgender Körper vorlag:



p-Nitro-m-amido-phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure.

Verbrennung:

Substanz: 0,1040 gr, CO_2: 0,1994 gr, H_2O: 0,0381 gr

gefunden: C = 52,2 % H = 4,0 %

berechnet: C = 52,6 % H = 4,0 %.